Ueber die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Magnesit in Abhängigkeit von der Eigenart des Steines und den im Elektrostahlofenbetrieb auftretenden Temperaturen

Von der

Technischen Hochschule in Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ferdinand Wulfestieg aus Ludwigshafen a. Rh.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. März 1929

Referent:
Professor E. Diepschlag

Korreferent:
Professsor G. Hilpert

Düsseldorf
Verlag Stahleisen m. b. H.
1930

*20355

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die elektrische Leitfähigkeit des Magnesits und einiger anderer Stoffe.

Die vorliegende Arbeit soll durch eingehende Untersuchungen die elektrische Leitfähigkeit des in der Feuerbeständigkeit an erster Stelle stehenden basischen Elektrostahlofen-Baustoffes, des Magnesits, bei den im Elektrostahlofenbetrieb an den Wandungen auftretenden Temperaturen und in Abhängigkeit von den verschiedenen äußeren und inneren, d. h. mechanischen und chemischen Kenngrößen des Versuchsstoffes, art- und mengenmäßig bestimmen und bewerten. Bis jetzt liegen nur wenige wertvolle Angaben über den zu untersuchenden Gegenstand vor. Die wichtigsten geben auch nur Anhaltswerte, dienen aber immerhin als Ausgangspunkte für die eigenen Versuche.

Stansfield, McLeod und McMahon[1]) untersuchten kaledonische Schamotte-, Silika-, Magnesit- und Chromsteine. Die Proben wurden in bestimmter Größe aus handelsüblichen Steinen geschnitten. Bei Ausführung der Versuche wurde ein Probestück zwischen zwei Graphitelektroden eingespannt, die für die Zuleitung eines Meßstromes von 110 V Spannung unter Verwendung von Gleichstrom bestimmt waren. Die Proben wurden durch einen regelbaren elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Der elektrische Widerstand der Proben wurde aus Volt- und Ampèreablesungen rechnerisch ermittelt. Einzelheiten über chemische Zusammensetzung oder mechanische Eigenschaften der Probekörper fehlen. Ergebnisse der Messungen sind in *Zahlentafel 1* wiedergegeben. Hartmann, Sullivan und Allen[2]) benutzten eine ähnliche Versuchsanordnung; auch sie schnitten aus handelsüblichen Steinen Probekörper. Außer Magnesit wurden acht weitere feuerfeste Steinsorten untersucht. Zur Widerstandsmessung diente Gleichstrom von 160 bis 175 V. Ergebnisse dieser Versuche stehen ebenfalls in *Zahlentafel 1.* Henry[3]) stellte seine Probekörper selbst her, indem er gepulverte Stoffe gleicher Korngröße unter Anwendung eines bestimmten Druckes zusammenpreßte; er verwendete, da er das Auftreten von Polarisationsströmen im Meßstromkreis beobachtet hatte, an Stelle des Gleichstromes einen Wechselstrom von 45 V und 1000 Perioden. Eine Wheatstonesche Brücke mit Telephon diente zur Widerstandsmessung. Die chemische Zusammensetzung der feuerfesten Stoffe ist nicht angegeben. Meßergebnisse sind in *Zahlentafel 1* enthalten.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse zeigen lediglich eine starke Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Im einzelnen weichen sie oft bei den einzelnen Verfassern recht erheblich voneinander ab. Der Grund für die starken Unterschiede ist wohl hauptsächlich in der ungenügenden Kennzeichnung der verwendeten Versuchsstoffe zu suchen. Diese Kennzeichnung hat nicht nur durch die

[1]) Trans. Am. Electrochem. Soc. 22 (1912) S. 89/94.
[2]) Trans. Am. Electrochem. Soc. 38 (1920) S. 279.
[3]) J. Am. Ceram. Soc. 7 (1924) S. 764/80.

Zahlentafel 1. Elektrischer Widerstand von Magnesit bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur in °C	Beobachter		
	Stansfield u. Mitarbeiter	Hartmann u. Mitarbeiter	Henry
kalt		137 Meg.Ohm	
800		5 ,,	33 Meg.Ohm
900		1,24 ,,	11,6 ,,
1000		708 000 Ohm	4,78 ,,
1100		560 000 ,,	848 000 Ohm
1200		193 000 ,,	94 700 ,,
1300	6200 Ohm	67 400 ,,	14 100 ,,
1400	420 ,,	22 400 ,,	2 790 ,,
1500	55 ,,	2 500 ,,	615 ,,
1550	30 ,,		
1565	25 ,,		

chemische Analyse, sondern auch durch die Art der Aufbereitung der Ausgangsstoffe, die Körnung, den Preßdruck, die Brennhöhe und Brenndauer zu erfolgen. Es ist aber auch nötig, der Versuchsdurchführung größere Aufmerksamkeit zuzuwenden, insbesondere der gleichmäßigen Erwärmung des Probekörpers, der einwandfreien Bestimmung der Versuchstemperatur, der Erhöhung der Empfindlichkeit der Widerstandsmessung, der Sicherung der Uebergangswiderstände und der Ausschaltung von Störungsströmen.

Unter Berücksichtigung dieser Ueberlegungen und um den durch die Art der vorliegenden Arbeit bedingten Anforderungen genügen zu können, wurde der von Henry eingeschlagene Weg des Selbstherstellens der Probekörper aus einem bekannten und bewährten ungebrannten Sintermagnesit eingeschlagen. Dadurch war eine gleichartige Herstellung aller Proben gewährleistet. Der Rohstoff hatte folgende Zusammensetzung: 87 % MgO, 0,8 % SiO_2, 2,4 % CaO, 8,1 % Fe_2O_3, 0,5 % Al_2O_3, 0,5 % Mn_3O_4.

Um einen Einblick in die Stärke des Einflusses der einzelnen Aufbaustoffe auf die Leitfähigkeit von reinem Magnesit zu erhalten (Einfluß der chemischen Zusammensetzung), wurden reine, pulverförmige Aufbaustoffe in verschiedenen Gewichtsprozenten stufenweise zu einer bestimmten Magnesitmenge zugegeben und hinreichend maschinell gemischt. Wenn auch zugegeben werden soll, daß es vielleicht ratsam gewesen wäre, die Probekörper überhaupt aus reinen Stoffen synthetisch aufzubauen, um dadurch einen noch besseren Ueberblick zu erhalten, so gebot doch eine gewisse Rücksicht auf die praktischen Verhältnisse deshalb den eingeschlagenen Weg, weil heutzutage fast ausnahmslos Naturmagnesit verwendet wird und eine Aenderung seiner elektrischen Leitfähigkeit durch Aenderung seiner chemischen Zusammensetzung lediglich durch künstliche Zugabe der einzelnen Aufbaustoffe erreicht werden kann. Um jedoch einen bestimmten Beurteilungsmaßstab

über die Frage nach einem möglicherweise gesetzmäßigen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit zu erhalten, wurden außer der angeführten Versuchsgruppe alle Aufbaustoffe einzeln rein und in bestimmten, verschiedenen gegenseitigen Mischungen untersucht. Außer der Bedeutung der chemischen Zusammensetzung wurde der Einfluß der Korngröße, des Preßdrucks, der Brenntemperatur und der Brenndauer untersucht. Weiter wurde die Frage gestellt, ob der Brennhäufigkeit ein Einfluß zuzuschreiben ist. Jede einzelne der angeführten Größen wurde in 5 Stufen mit je 3 gleichartigen Versuchen geändert. Die gleichgehaltenen Kenngrößen waren den in der Praxis bewährten Normen angeglichen.

Zur Vornahme der Versuche selbst wurde auf Grund der Erfahrungen der vorgenannten Forscher und im Anschluß an eine Reihe eigener Vorversuche das nachstehend näher beschriebene Meßverfahren entwickelt, wobei allerdings auch auf vorhandene Stoffe und Instrumente Rücksicht zu nehmen war.

Vom Standpunkt der Elektrizitätslehre aus betrachtet, ist Magnesit wie alle bekannten feuerfesten Stoffe zu den sogenannten Leitern zweiter Klasse zu zählen. Man versteht darunter Körper, die bei gewöhnlichen Temperaturen praktisch als Isolatoren anzusprechen sind, d. h. die Eigenschaft zeigen, ein elektrisches Feld ohne Unterstützung durch äußere Kraftquellen im Gleichgewicht zu halten, die aber mit zunehmender Temperatur diese Eigenschaft in wachsendem Maße verlieren. Die dadurch bedingte elektrische Leitfähigkeit ist außer von der Temperatur noch von anderen äußeren Bedingungen abhängig, wie z. B. dem Druck, Stoffaufbau u. a., besitzt aber unter gegebenen Umständen eine für den Stoff kennzeichnende Größe. Ein nicht vollständig isolierender Stoff — also auch Magnesit — wird immer dann, wenn an seinen Enden ein elektrischer Potentialunterschied besteht, eine gewisse Elektrizitätsbewegung ermöglichen, wobei er dieser Bewegung einen „Widerstand" W entgegensetzt, den man für jeden Stoffteil aus seinen Abmessungen (q und l) und seiner ihm eigenen „Leitfähigkeit" auf Grund des Ohmschen Gesetzes berechnen kann. Umgekehrt gestattet die Kenntnis des Durchgangswiderstandes die Bestimmung der für den betreffenden Stoff bezeichnenden elektrischen Kenngröße, des spezifischen Widerstandes auf Grund der Beziehung

$$\sigma = \frac{R \cdot q}{l}.$$ [4])

Die spezifische Leitfähigkeit ist der umgekehrte Wert hiervon, also $S = \frac{1}{\sigma}$. Diese spezifische Leitfähigkeit stellt sich in ihrer Gesamtgröße dar als Summe aus Durchgangs- und Oberflächenleitfähigkeit. Es soll jedoch in der vorliegenden Arbeit keine (gesonderte) getrennte Bestimmung der beiden Größen vorgenommen werden, die ohnedies nur angenähert sein könnte, da sich beide nicht absolut voneinander trennen lassen. Vielmehr wird die gefundene Leitfähigkeit in ihrem Gesamtbetrag als „Durchgangsleitfähigkeit" aufgeführt. Während diese Leitfähigkeit für Leiter erster Klasse zur elektrischen Kennzeichnung maßgebend ist, bedarf es für Isolatoren der Angabe der Dielektrizitätskonstanten, d. h. der Zahl, welche die Eigenschaft der Isolatoren, elektrische Wirkungen durch sich hindurchzulassen, kennzeichnet. Diese beiden Kenngrößen sind eigentlich für die genaue elektrische Beurteilung der Leiter zweiter Klasse notwendig. Es soll jedoch auf die Frage der Dielektrizitätskonstanten hier nicht näher eingegangen, sondern nur die Leitfähigkeit allein betrachtet werden.

[4]) Bezogen auf 1 Ohm/cm³.

Beschreibung der eigenen Versuchsanlage.

Der Ofen. Für die Versuche wurde ein Kryptolofen benutzt, der innen aus zwei Magnesitrohren a und b von der Länge $l_a = 500$ mm und $l_b = 400$ mm und einem lichten Durchmesser von $d_a = 120$ mm und $d_b = 60$ mm bestand *(Abb. 1)*. Eine zwischen diese beiden Magnesitrohre geschüttete Kryptolschicht c von etwa 2 mm Korngröße diente als Widerstandsstoff, dem der Heizstrom durch zwei Eisenelektroden d zugeführt wurde. Diesen Heizstrom, ein Wechselstrom von normal 7,5 kVA und 50 Per./s, lieferte ein Gleichstrom-Wechselstrom-Aggregat. Die Temperaturregelung geschah durch Aenderung der wechselstromseitigen Erregung. Zur Wärmeisolation war zwischen das Magnesitrohr a und den Eisenmantel e eine Kieselgurschicht f aufgestampft. Ein Magnesitring, eine starke Asbestlage g und eine schmiedeiserne, bearbeitete Ringplatte h, durch deren abgesetzte Form eine gute Ofenabdichtung mit Hilfe seitlich eingestampfter Asbestwolle i erreicht werden konnte, dienten als Bodenabschluß. Zur Verbesserung der Abdichtung wurde der Ofen senkrecht durch starke Eisenlaschen k und 1¼″ Bolzen l zusammengepreßt. Das Ganze ruhte auf einem festgeschraubten Traggestell m aus U-Eisen NP 8 und war gegen Erschütterungen sehr standfest.

Elektrodengestell. In den Ofen ragte von oben und unten je eine Graphitelektrode, zwischen die das Probestück gepreßt werden konnte. Die Elektroden waren von zwei beweglichen Elektrodenhaltern n und o getragen, die ein Auf- und Abwärtsbewegen des Probestücks ermöglichten, und gegen die sie durch eine starke Glimmer-Asbest-Glimmer-Schicht so gut isoliert waren, daß der Isolationswiderstand mit den zur Verfügung stehenden Instrumenten überhaupt nicht mehr zu messen war. Als Parallelführung für die Elektrodenhalter dienten zwei auf einem Bodenbrett festgeschraubte und genau ausgerichtete, bearbeitete Stahlrohre p, auf denen der untere Elektrodenhalter mit Paßrollen q eine solche Schlitzführung hatte, daß ein seitliches Kippen vermieden wurde. Der obere Elektrodenhalter besaß feststellbare Gleitmuffen r, die in jedes der oberen Stahlrohre genau eingepaßt waren und eine durchaus zufriedenstellende Führung gewährleisteten. Dadurch, daß die oberen Stahlrohre selbst wieder durch Schrauben (Schnitt A-B in *Abb. 1*) verstellt und ausgerichtet werden konnten, ließ sich eine völlig achsengenaue Einstellung der Elektroden zueinander ermöglichen. Die Elektrodenhalter wurden nach Einsetzen der Steinprobe durch Längsstreben s völlig starr miteinander verbunden. Da diese Längsstreben außerdem über dem oberen Elektrodenhalter abgekröpft waren und Stellschrauben t trugen, konnte auf das Probestück ein Preßdruck von rd. 25 kg/cm² ausgeübt und dadurch ein genügend guter Kontakt zwischen Elektroden und Probe hergestellt werden — eine Notwendigkeit von ausschlaggebender Bedeutung für die Genauigkeit der Messungen. Der Preßdruck ließ sich nach Lösen der oberen Elektrodenlasche durch eine zusätzliche Druckhebelanordnung u ändern, wodurch die Abhängigkeit der Uebergangswiderstände vom Elektrodenpreßdruck festzustellen war. Das ganze System der beweglichen Elektrodenhalter war durch eine feststellbare Aufzugsvorrichtung v mit Ausgleichsgewichten w bequem senkrecht verschiebbar, so daß sich die Probekörper mühelos außerhalb des Ofens einsetzen und zur Untersuchung an die gewünschte Stelle innerhalb des Ofens bringen ließen, ohne daß die Gefahr einer Verschiebung zwischen Elektroden und Probestück bestand.

Das Einsetzen der Probe nachdem, daß die Elektroden bereits achsengleich ausgerichtet waren, geschah folgendermaßen: Nach völligem Hochziehen der Elektrodenhalter und Festklemmen durch die Stellschrauben der Gleitmuffen r wurde der Probekörper zuerst auf der unteren Elektrode und dann nach Aufsetzen der oberen Elektroden auch gleichzeitig auf dieser eingeschliffen. Um einen möglichst guten Paßsitz zu erreichen, war es vorteilhaft, eine dünne Graphitpulverschicht zwischen Elektroden und Probekörper zu streuen. Dem Aufsetzen der oberen Elektrode folgte deren Festschrauben durch ihre Trägerlasche und ein gleichmäßiges Anziehen der Stellschrauben t. Zur weiteren Versteifung des Verbandes der Elektrodenträger wurden die Längsstreben s mit dem oberen Träger n durch besondere Schrauben fest verbunden. Dadurch bekam der ganze Verband eine genügende Festigkeit gegen äußere Krafteeinwirkungen. Nach Lösen der Muffenschrauben r und Entsichern der Sperräder[5]) der Aufzugsvorrichtung ließ sich der

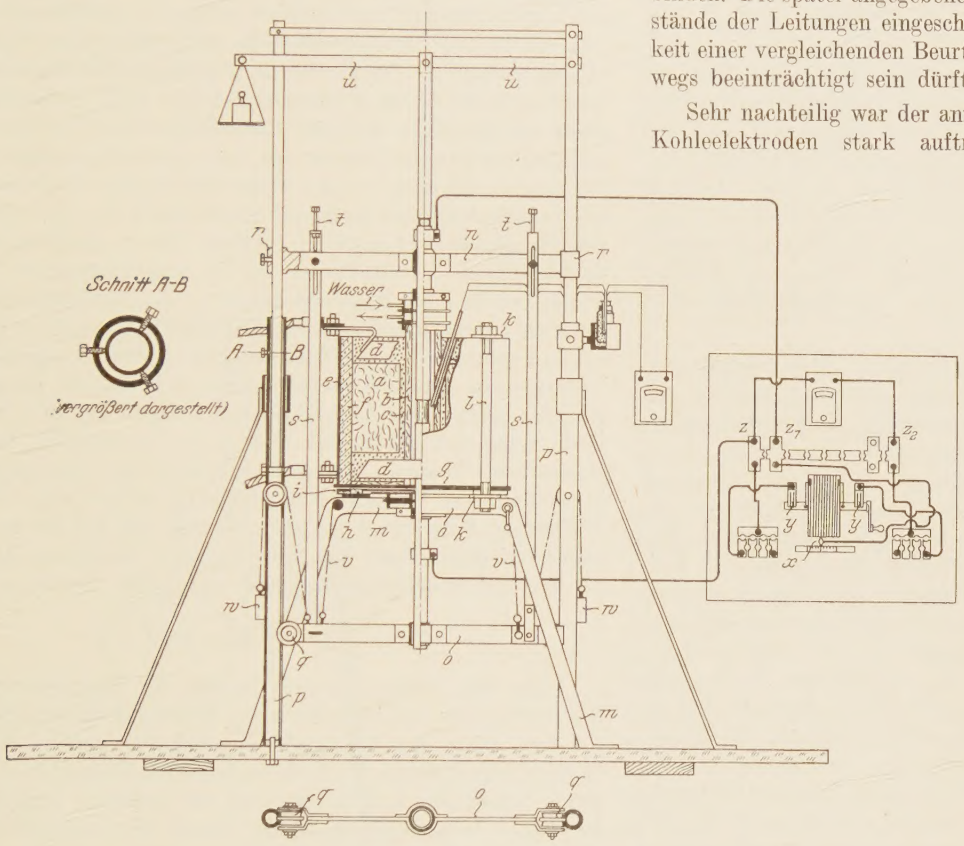

Abbildung 1. Versuchsanordnung.

Probekörper ohne Gefahr einer Verschiebung bis zu der gewünschten Ofenstelle absenken. Erneutes Festziehen der Muffenschrauben r und Sperren der Aufzugsvorrichtung sorgten für die nötige Sicherung gegen ein Abgleiten der Träger. Nach Aufsetzen der oberen und unteren Ofenabdichtung, die bis dahin mit Drahtbügel an ihren Elektrodenträgern aufgehängt waren, folgte die Belastung der Elektroden durch die Druckhebelanordnung u, die nach Lösen[6]) der oberen Elektrodenlasche in Wirkung trat. Vor Inbetriebnahme des Ofens mußte außerdem der Wasseranschluß der Ofenabdichtung, das Einsetzen des Thermoelements und der Anschluß der Meßstromleitung erfolgen..

[5]) In Abb. 1 nicht aufgezeichnet.

[6]) Dieses leichte Lösen konnte bedenkenlos geschehen, da der ganze Verband vollkommen ausgeglichen war und bei keinem Versuch eine Verschiebung zeigte.

Elektroden und Ofenabdichtung. Die Meßstromzu- und -ableitung geschah durch zwei Graphitelektroden von 40 mm Dmr. und 600 mm Länge. Jede Messung schloß sowohl den Widerstand dieser Elektroden als auch den der Zuleitungsdrähte und vor allem den Uebergangswiderstand zwischen Elektroden und dem Probestück ein. Das Einschleifen einer 3 mm dicken Graphitscheibe an Stelle des Probekörpers diente zur Bestimmung des Gesamtwiderstandes der Meßstromanlage, der sich zu 0,4 Ohm bei Zimmertemperatur ergab. Er war jedoch bei 1200° Ofentemperatur nur noch 0,3 Ohm. In diesem Widerstand sind auch die Widerstände der Zuleitungen enthalten, die 0,02 Ohm betrugen. Die Leitungen selbst (Kupferdrähte von 3,0 m Länge und 1,6 mm² Querschnitt) waren zur Vermeidung der Jouleschen Wärme überreichlich stark gewählt und einzeln in Glasröhren verlegt, um das Auftreten störender vagabundierender Ströme, die sich bei den Vorversuchen unangenehm bemerkbar machten, zu unterbinden. Die später angegebenen Werte enthalten die Widerstände der Leitungen eingeschlossen, wodurch die Möglichkeit einer vergleichenden Beurteilung der Ergebnisse keineswegs beeinträchtigt sein dürfte.

Sehr nachteilig war der anfänglich bei Verwendung von Kohleelektroden stark auftretende Elektrodenabbrand. Ohne Zweifel trug daran ein Luftstrom, d. h. eine ungenügende Ofenabdichtung die Schuld, da bei den hohen Temperaturen der Luftstrom stark oxydierend auf die bei den ersten Versuchen verwendeten Kohleelektroden einwirkte. Es mußte demnach entweder eine entsprechende Ofenabdichtung entwickelt werden, oder die Elektroden waren im Ofenraum mit einer Schutzumhüllung zu versehen, die dicht genug war, um einer oxydierenden Wirkung standzuhalten. Alle in dieser Hinsicht unternommenen Versuche entsprachen nicht voll den Erfordernissen. Vollkommen unterbunden wurde der Abbrand durch Anwendung der in *Abb. 1* dargestellten gekühlten Ofenabdichtung. Trotzdem wurde vor jeder Messung der Heizstrom abgestellt, da zu starke induktive Einwirkungen des als Heizstrom benutzten Wechselstroms auf die Gruppe Elektrode-Probe-Elektrode auftraten und nicht nur eine einwandfreie Nullabgleichung unmöglich machten, sondern auch eine ernstliche Gefahr für die verwendeten Feininstrumente darstellten. Im einzelnen bestand die Abdichtung aus einer unteren wassergekühlten Ringdichtkammer, die über das oben herausragende, mit einem umgebördelten 3 mm starken Asbestmantel versehene Magnesitrohr b gedrückt wurde. Auf dieser Dichtkammer befand sich wieder eine 3 mm starke Asbestringscheibe und darauf eine zweite wassergekühlte Ringkammer, die mit Laschen und einer Glimmer-Asbest-Glimmer-Schicht an der oberen Elektrode befestigt und abgedichtet war. Die untere Ofenseite war mit einer ent-

sprechenden Abdichtung versehen. Sollte es dem Meßstrom im ungünstigsten Falle tatsächlich gelungen sein, die heiße obere Kammerabdichtung gegen die Elektroden zu überklettern, so war das sicherlich nicht mehr bei der gekühlten, weniger als 100° warmen Asbestringscheibe möglich. Dem Heizstrom bot sich in umgekehrter Richtung dasselbe Hindernis

Probekörper. Sämtliche Probekörper wurden selbst hergestellt und bei einem Normaldruck von 1000 kg/cm² in einer Stahlform einheitlich zu Zylindern von 39 mm Dmr. und 30 mm Höhe gepreßt. Kleinere Proben erwiesen sich als ungünstig, da sie eine zu geringe Wärmekapazität besaßen, wodurch ein sehr rascher Wärmeausgleich bedingt war, ohne daß die später näher beschriebenen Erscheinungen der Kontakt- und Polarisationsströme vorher zu einem gewissen Abschluß gelangt waren. Infolgedessen konnten in diesen Fällen ungenaue Messungen nicht genügend ausgeschaltet werden.

Die Untersuchung des Einflusses der mechanischen Stoffkenngrößen auf die elektrische Leitfähigkeit wurde an steirischem Sintermagnesit von der vorstehend angegebenen chemischen Zusammensetzung vorgenommen. Der Magnesit wurde ohne Zugabe eines Bindemittels gepreßt und je 26 h auf rd. 1550° im elektrischen Ofen vorgebrannt. Bei den durch Mischung hergestellten Steinproben war es notwendig, die reinen pulverförmigen Zusatzstoffe vor dem Abwiegen je 2 h bis rd. 1000° vorzubrennen, um einer Hydratisierung vorzubeugen. Dann erst folgten ein zweistündiges maschinelles Mischen mit dem Grundstoff, Pressen und Brennen wie bei den anderen Probekörpern. Alle Probekörper waren dicht, hart und klingend.

Grundlagen des elektrischen Meßverfahrens. Als Meßstrom diente ein Akkumulatorengleichstrom von 12 V und einer Stromstärke von 0,65 A. Es schien allerdings beim Aufbau des Meßverfahrens zunächst ratsamer, die in der Praxis bestehenden Verhältnisse zu berücksichtigen und die Leitfähigkeitsmessungen mit einem Wechselstrom von über 110 V und mindestens 50 Per./s vorzunehmen. Dadurch wäre zwar eine unmittelbare Beurteilung der Meßergebnisse nach den Erfordernissen der Technik möglich gewesen; aber es hätten sich dann Fehlerquellen nicht ausscheiden lassen, die sich im Verlaufe der Vorversuche herausstellten und die gegenüber den endgültigen Werten eine starke Trübung der Messungen brachten. So mußte bei der Wahl der Spannung und der Stromstärke auf die mit zunehmender Spannung wachsenden Isolierungsschwierigkeiten in Verbindung mit den bei hohen Temperaturen nicht zu umgehenden Nebenschlüssen und außerdem auf die Notwendigkeit der Anwendung einer genügend empfindlichen Feinmeßanlage Rücksicht genommen werden. Hinzu kommt noch, daß mit einem völlig ausreichenden Prüfstrom von 12 V Fehlerquellen infolge Joulescher Wärme beseitigt oder auf ein unmerkliches Maß zurückgeführt werden konnten. Es darf außerdem nicht verkannt werden, daß bei einem wenig guten Elektrodensitz unter Anwendung höher gespannter Ströme örtliche Stoffüberhitzungen auftreten können, welche die Leitfähigkeit an der betreffenden Durchgangsstelle noch mehr erhöhen.

Zur Wahl der Stromart könnte eingewendet werden, daß verschiedentlich bei Leitfähigkeitsmessungen mit Gleichstrom keramische Stoffe das Auftreten von Polarisationsströmen zeigten[2])[3]). Derartige Ströme, die ein Zeichen für eine Art elektrolytischer Leitfähigkeit des Stoffes sind, lassen sich zwar durch Wechselströme ziemlich ausschalten. Diese besitzen außerdem gegenüber Gleichstrom den Vorteil der Unabhängigkeit von einseitig wirkenden Umständen, wie z. B. dem pulsierenden magnetischen Feld und den Thermoströmen. Sie haben mit Gleichstrom die Stromwärme gemeinsam, besitzen aber die Gefahr neuer Fehlerquellen, wie Selbstinduktionen und Kapazitäten in den Leitungen und der Kondensatorwirkung infolge des zwischen den beiden Elektroden befindlichen Dielektrikums des Probekörpers. Abgesehen von diesen Erwägungen war ein empfindliches Zeigernullinstrument mit großer Skala viel bequemer und sicherer zum Erfassen des richtigen Abgleichaugenblicks, da sich nur auf elektrischem Wege über dieses Instrument ein eingetretenes Wärmegleichgewicht der Proben genügend gut feststellen ließ — ein Vorgang von ausschlaggebender Bedeutung für die Genauigkeit der Messungen.

Meßanlage. Für die Widerstandsmessungen wurde eine Wheatstonesche Brücke mit hochempfindlichem Drehspulgalvanometer[7]) als Nullinstrument verwendet. Dieses Verfahren dürfte vom Standpunkt der elektrischen Feinmeßtechnik gegenüber den rechnerischen Widerstandsermittelungen aus Volt- und Ampèremeter-Ablesungen vorzuziehen sein, zumal da sich im Verlaufe der Vorversuche Erscheinungen zeigten, die eine Ueberlegenheit des Wheatstoneschen Verfahrens darlegten. Zur Verwendung gelangte eine Walzenmeßbrücke der Firma Hartmann & Braun. Die Schaltung dürfte genügend klar aus *Abb. 1* ersichtlich sein. Ein Gleitröllchen x stellte den Kontakt her und gab die abgezweigten Windungen auf einer vor der Walze befindlichen Skala an. Die Ueberleitung zum Meßdraht wurde durch zwei je zwanzigdrähtige Bürstenkontakte y gebildet. Der zu bestimmende Widerstand — Probekörper mit Zu- und Ableitungen — wurde zwischen die Klemmen z und z_1, das Galvanometer zwischen z und z_2 und die Batterie (Akkumulatoren) zwischen z_1 und x geschaltet. Die Brücke wurde so eingestellt, daß das Galvanometer keinen Ausschlag zeigte, d. h. daß der Zweig stromlos blieb. Diese Einstellung gab am Röllchen und am Ende neben der Walze den Wert a in Tausendsteln des ganzen Schleifdrahtes. War außerdem bei dieser Einstellung in der Reihe der Vergleichswiderstände ein Stöpsel, der dem Widerstand V entsprach, gezogen, so ergab sich bei der normalen Anordnung nach *Abb. 1* der gesuchte Widerstand aus der für das Brückenmeßverfahren bekannten Beziehung:

$$X = \frac{V \cdot a}{b} \qquad (b = 1000 - a).$$

Außer der Normalschaltung konnte zur Vergrößerung des Meßbereichs auf jeder Seite des Brückendrahtes je das 4,5- bzw. 9fache des Meßdrahtes vorgeschaltet werden. Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Zeigergalvanometer. Sämtliche Instrumente und der Meßtisch standen auf Glas. Außerdem erhielt der Knopf des verwendeten Stromschlüssels einen Glasüberzug zur Vermeidung anfänglich oft auftretender statischer Ladungen bei Berühren mit der Hand.

Ablesungen und Messungen. Es stellte sich bei den Messungen heraus, daß sich so lange keine genauen Nulleinstellungen ermöglichen ließen, als auch nur noch geringe innere Wärmeströmungen vorhanden waren. Da nämlich die Proben beim Aufheizen unter der Einwirkung eines Wärmestroms von außen nach innen und bei der Abkühlung eines solchen von innen nach außen standen, mußte auch die Konzentration und die Geschwindigkeit der Ionen bei derartigen Temperaturgefällen verschieden sein. Infolgedessen ließ sich erst nach Aufhören dieser Wärmeströmungen, also nach Eintritt einer gleichmäßigen Durchheizung eine Stabilität der elektrischen Verhältnisse und damit eine genügend genaue Widerstandsabgleichung erreichen.

[7]) 1 Teilstrich = $1{,}10^{-5}$ V.

Bedeutend dürfte jedoch die Frage sein, ob ein Temperaturausgleich auch die völlige Herstellung des inneren Stoffgleichgewichts bedingte, d. h. ob die bei verschiedenen Temperaturstufen auftretenden chemischen oder Modifikationsänderungen auch in demselben Augenblick ihren Abschluß fanden. Da die Versuche eine starke zeitliche Verzögerung zwischen dem Abschluß dieser Vorgänge und dem Wärmeausgleich ergaben, könnte eingewendet werden, daß sich eine völlig einwandfreie Nulleinstellung erst nach mehreren Stunden hätte erreichen lassen. Aber gerade diese große Zeitspanne war günstig, da in den wenigen Sekunden der eigentlichen Messungen die Wirkung der inneren stofflichen Vorgänge gegenüber den stärker auftretenden Leitfähigkeitsänderungen infolge der Temperaturunterschiede so gering war, daß eine ausgeprägte Nulleinstellung der Galvanometernadel bis zum Temperaturumkehrpunkt deutlich festzustellen war. Wesentlich ist nach diesen Ausführungen, daß sich Messungen bei einer Temperatursteigerung in gleichen Zeitabschnitten mit unmittelbar anschließenden Ablesungen nicht anwenden ließen, sondern erst dann vorgenommen werden durften, wenn ein innerer Wärmeausgleich eingetreten, d. h. wenn der gekennzeichnete Galvanometerumkehrpunkt als Nullabgleichstelle deutlich erreicht war.

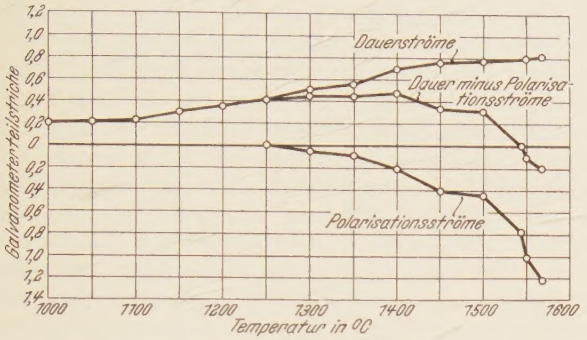

Abbildung 2. Störungsströme.

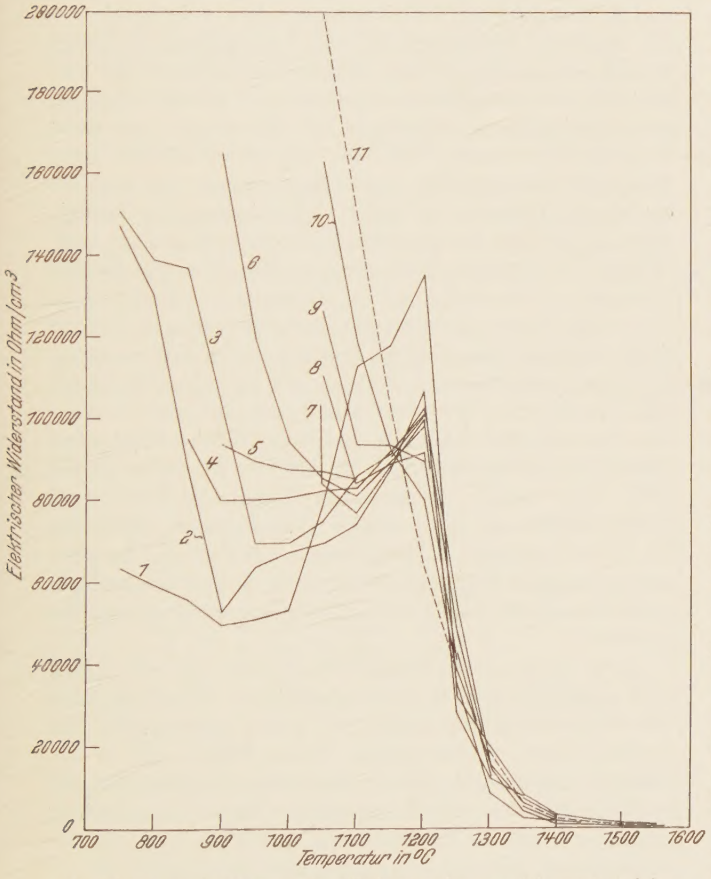

Abbildung 3. Aenderung des Widerstandes von Magnesit infolge wiederholten Brandes.

Einige weitere Erscheinungen waren von besonderer Bedeutung für die Güte der Messungen und mußten durch Vorversuche zuerst geklärt werden, ehe ein genügender Ueberblick über ihren Einfluß möglich war.

Ein eingesetzter Probekörper ergab mit den Graphitelektroden zusammen schon im kalten Zustande und ohne vorherige elektrische Belastung durch den Meßstrom einen Dauerstrom von rd. 2 Galvanometerteilstrichen, der selbst nach 1 h unvermindert fortbestand. Elektroden und Eisengestell zusammen ergaben einen größeren Strom. Die wahre Ursache und Natur dieser Ströme wurde nicht untersucht. Wahrscheinlich dürften diese Ströme auf eine gewisse Kontaktelektrisierung zurückzuführen sein, deren Größe durch die verschiedene Stellung von Graphit gegenüber Magnesit in der elektrischen Spannungsreihe bedingt wird. Bis rd. 1150° waren diese Ströme ohne besondere Bedeutung, um so mehr, als sie bei den Abgleichungen durch die Widerstände der Meßbrücke so geschwächt wurden, daß sie nur noch spurenhaft bemerkbar waren und die Messungen nicht beeinträchtigten. Oberhalb 1150° war jedoch ein langsames, mit der Temperatur fortschreitendes Zunehmen der gekennzeichneten Ströme festzustellen, die deshalb nicht mehr übergangen werden konnten. Um sie für die weitere Betrachtung zu kennzeichnen, wurden sie als Dauerströme bezeichnet. In *Abb. 2* sind die Dauerströme in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Sie zeigen ein stetes Wachsen, das wohl auf eine mit dem Aufheizen fortschreitende Stellungsänderung des Magnesits in der elektrischen Spannungsreihe zurückzuführen sein dürfte. Die Werte der Kontaktelektrisierung in Verbindung mit Graphit[8]) nähern sich einigermaßen den Beträgen, die von den als Elektrizitätsleitern bekannten Stoffen erreicht werden. Nach Einschalten des Meßstromes zeigte das Galvanometer 5 Teilstriche. Die Zeitdauer der Strombelastung hatte bei gewöhnlicher Zimmertemperatur keinen merklichen Einfluß auf den Nadelausschlag. Nach Unterbrechen des Meßstroms fiel der Zeiger nicht sofort auf seine oben gekennzeichnete Dauerstellung von 2 Teilstrichen zurück, sondern erreichte diese Lage erst nach einigen Minuten, wobei er anfangs rasch, allmählich jedoch immer langsamer der Endstellung zustrebte. Diese Verzögerung wurde offenbar durch eine dielektrische Rückstandsbildung bewirkt und dürfte ohne besonderen Einfluß auf die Meßmöglichkeit und Meßgenauigkeit gewesen sein. Von 1300° an traten zusätzlich zu den erwähnten Dauerströmen andere auf, die jedoch eine negative Richtung zeigten und sich in dieser Richtung proportional mit der Temperaturerhöhung änderten, allerdings zahlenmäßig bedeutend weniger als die Dauerströme. Nach den bis jetzt bei der Elektrolyse und bei Leitfähigkeitsversuchen an feuerfesten Stoffen gesammelten Erfahrungen dürfte es sich um die fast durchweg als gegenelektromotorische Kräfte auftretenden Polarisationsströme handeln. Leider ließen sich die elektrischen Sondervorgänge nicht so genau verfolgen, daß eine Zahlenangabe für eine Veröffentlichung genügen könnte. Der Schaulinie in *Abb. 2* kann nur qualitativer Wert beigemessen werden. Mit Rücksicht auf die von rd. 1100° an merkbar auftretenden induk-

[8]) Es war nicht festzustellen, ob die von 1150° an mit der Temperatur steigenden Dauerströme unmittelbar oder nur mittelbar mit den Kontaktströmen zusammenhängen, oder ob sie gänzlich neu auftretende Erscheinungen darstellten. Zur Kennzeichnung sollen sie im folgenden nur unter dem Begriff Dauerströme zusammengefaßt sein.

tiven Einwirkungen des Heizwechselstromes auf die Meßleitungen in der Umgebung der inneren Ofenkante mußte vor jeder Messung der Heizstrom abgestellt werden. Da die Proben infolge der gewählten Größe eine gewisse Wärmekapazität besaßen, entstand für

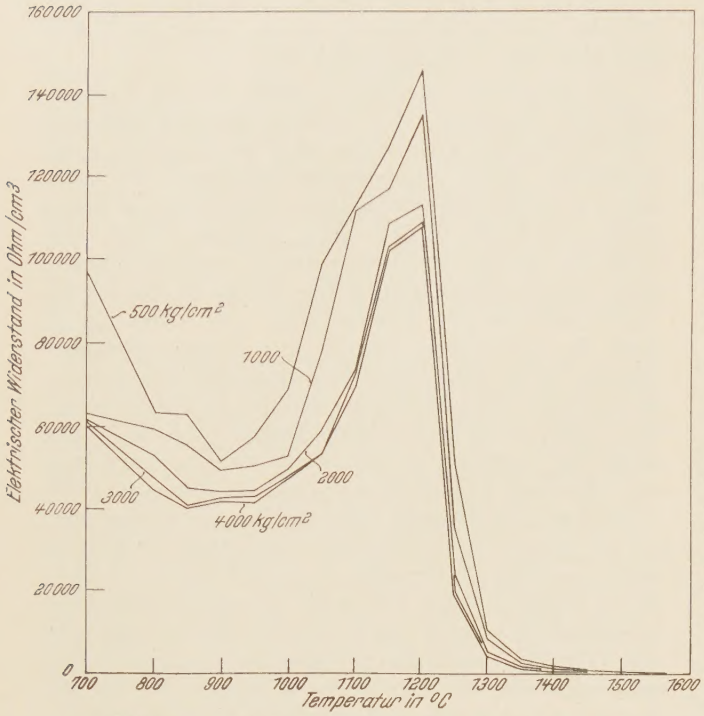

Abbildung 4. Einfluß des Preßdruckes der Proben auf den elektrischen Widerstand (vgl. Zahlentafel 2, Nr. 4).

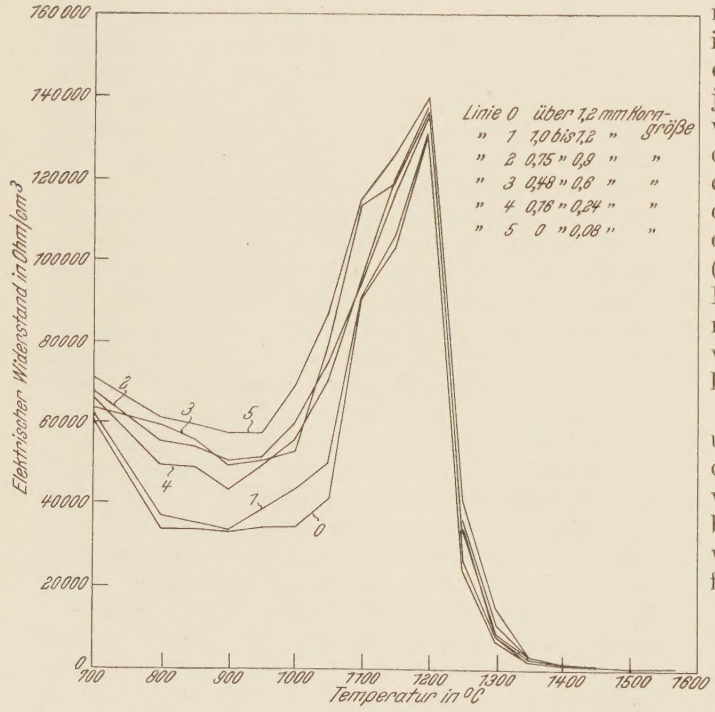

Abbildung 5. Einfluß der Körnung auf den elektrischen Widerstand (vgl. Zahlentafel 2, Nr. 5).

die Augenblicksabgleichungen nach völliger Durchheizung keine besondere Fehlerquelle[9]). Aus *Abb. 2* ergibt sich ein stetes Wachsen der Polarisationsströme in der Gegenrichtung der durch die Kurve dargestellten Dauerströme. Die Polarisation erwies sich abhängig von der Dauer der Meßstromeinwirkung und der Höhe der Strombelastung, also der Stromdichte, mit der sie zunahm, während eine längere Stromeinwirkung eine langsame Verminderung der Polarisation zur Folge hatte, die sogar bis zu einer Vergrößerung des Gesamtgalvanometerausschlags bis rd. 20 % seiner augenblicklichen Ersteinstellung[10]) führte. Von etwa 1545° an schlug der Galvanometerzeiger um und hatte von da ab bis zu den höchst gemessenen Temperaturen ein gegenüber der ursprünglichen Richtung umgekehrt proportionales Wachsen. Offenbar wurde etwa bei 1545° der Polarisationsstrom derart stark, daß er den Dauerstrom überwinden und dadurch seine wahre Natur als Gegenstrom klarer zum Ausdruck bringen konnte. Bei allen Temperaturen zeigte er jedoch die bereits erwähnte Abhängigkeit von der Stromdauer, Stromdichte und Spannung. Derartige Erscheinungen geben zu Bedenken Anlaß, da sie sich nach außen als Widerstandsänderungen darstellen und demnach die Grundlagen des Ohmschen Gesetzes scheinbar nicht mehr erfüllen. Aehnliches trat verschiedentlich bei Gleichstrommessungen an festen Elektrolyten und einheitlichen Isolatoren auf[11]) und wurde von E. Warburg[12]), F. Kohlrausch und A. Heydweiler[13]) und anderen näher untersucht. Da als praktisch bedeutungsvoll die Leitfähigkeit in Frage kommt, bei der ein gewisses elektrisches Gleichgewicht auftritt, so durften zunächst lediglich unter Berücksichtigung der Polarisationserscheinungen die Ablesungen erst dann vorgenommen werden, wenn der Galvanometerzeiger einen Festpunkt erreicht hatte. Außerdem konnten aber auch die erwähnten Dauerströme nicht einfach übersehen werden, denn es war nach den gemachten Feststellungen nicht mehr möglich, bei höheren Temperaturen Brückenabgleichungen in bezug auf den Nullpunkt vorzunehmen. Vielmehr schien es richtig, den zu jedem Temperaturgrad gehörigen und vor jeder Ablesung gesondert zu bestimmenden Galvanometerwert des Dauerstroms als Bezugspunkt zu wählen[14]). Durch die Ueberlagerung der Dauer- und Polarisationsströme zeigte das Galvanometer nach eingetretenem Gleichgewicht einen dritten Punkt als Festpunkt an, der sich als Differenz aus dem oben zuerst geschilderten Instrumentenruhepunkt (Polarisation) und dem zweiten (Dauerströme) darstellte. Es dürften demnach auch Messungen mit Volt- und Ampèremeter ungenaue Ergebnisse zeitigen, da sich bei diesem Meßverfahren Dauer- und Polarisationsstrom nicht ausschalten lassen.

Ergebnisse. Die Versuchsergebnisse sind in *Abb. 3 bis 9* und *Zahlentafel 2 bis 6* zusammengestellt. Wegen der Fülle der Versuchsergebnisse sind von jeder Versuchsreihe nur wenige Werte wiedergegeben. Einige Reihen sind in Abbildungen dargestellt. Wenn nicht andere Angaben gemacht werden, ist der schon bezeichnete Handelsmagnesit in folgender Weise zu Probekörpern verarbeitet:

Preßdruck 1000 kg/cm², Körnung 0—1,2 mm,
Größe der zylinderförmigen Proben 39 mm Durchmesser, 30 mm Höhe,
Brenntemperatur 1550°, Werte nicht totgebrannter Proben.

[9]) Versuche mit kleineren Proben ergaben nicht die genügende Gewähr für die nötige Temperaturkonstanz während der Messungen, da die Wärmekapazität zu gering war und deshalb nach Unterbrechung des Heizstroms eine sofortige Wärmerückstrahlung eintrat.

[10]) d. h. der im Augenblick des Stromschlusses angezeigten Stellung, die sich als Differenz aus Dauerstrom und Maximalpolarisation ergab.

[11]) Luther in A. Winkelmann: Handbuch der Physik, 2. Aufl. (Leipzig 1905) S. 446.

[12]) Ann. Phys. 54 (1895) S. 396.

[13]) Ann. Phys. 54 (1895) S. 385.

[14]) Zunächst natürlich nur unter Berücksichtigung dieser Ströme.

Zahlentafel 2. Elektrische Widerstände der Probekörper aus Magnesit in Ohm je cm³.

Nummer	Versuchsreihe Art	Versuchstemperatur °C 1100	1250	1400	1550	Bemerkungen
1	Untersuchung, ob sich bei Wiederholung des Versuches mit gleichem Probestoff die Ergebnisse decken	72 110	31 700	2500	89,7	Meßwerte von 3 gleichartigen Proben
		77 650	31 000	2400	91,8	
		76 700	30 650	2350	92,3	
2	Aenderung des elektrischen Widerstandes bei mehrmaligem Erhitzen der Proben auf hohe Temperaturen	111 000	35 000	1300	93,5	beim 1. Aufheizen[1])
		82 100	45 500	1120	112	„ 4. „
		83 370	49 000	2100	102	„ 8. „
		143 000	37 600	2790	92	„ 11. „
3	Einfluß der Dauer der Erhitzung bei einer bestimmten Temperatur auf den elektrischen Widerstand	83 250		3568	61,2	1 h erhitzt
		109 000		2947	73,0	2 h „
		120 200		3450	62,0	4 h „
				3450	62,8	6 h „
4	Einfluß des Preßdruckes der Proben auf den elektrischen Widerstand	112 650	50 400	2000	98,0	500 kg/cm² Preßdruck[2])
		111 600	35 000	1300	93,5	1000 „ „
		73 650	24 180	940	89,0	2000 „ „
		72 450	20 180	918	86,0	3000 „ „
		69 050	19 240	905	85,0	4000 „ „
5	Einfluß der Körnung auf den elektrischen Widerstand	126 700	31 000	2170	88	über 1,2 mm Korngr.[3])
		135 200	33 500	2310	89	1,0 —1,2 mm Korngr.
		141 500	36 900	2500	91	0,75—0,9 „ „
		148 000	39 600	2680	97	0,48—0,6 „ „
		152 000	40 900	2809	106	0,16—0,24 „ „
		154 500	43 400	2900	117	0 —0,08 „ „

[1]) Abbildung 3. — [2]) Abbildung 4. — [3]) Abbildung 5.

Es wurde als zweckmäßig erachtet, nicht die Werte der elektrischen Leitfähigkeit, sondern die der Widerstände aufzutragen, da die Zahlenfolgen klarer zu überblicken sind und im allgemeinen rascher eine Vergleichsbeurteilung ermöglichen als ihre reziproken Werte.

Die einzelnen Werte sind bei der schaubildlichen Darstellung nicht durch interpolierende Kurven, sondern durch einfache Linienzüge verbunden, da sich zeigte, daß meistens

Zahlentafel 3. Elektrischer Widerstand von reinen Stoffen bei verschiedenen Temperaturen in Ohm/cm³.

Stoffart	Versuchstemperatur °C 1100	1250	1400	1550	Bemerkungen
MgO	158 000	16 395	2 500	1105	Werte nach wiederholtem[1]) Erhitzen
SiO_2	161 000	41 320	12 050	5950	
Al_2O_3	133 100	38 800	12 000	4080	
CaO	117 740	34 180	10 860	830	
Fe_2O_3	434	423			Proben wurden reduziert
Mn_3O_4	710	603			

[1]) Abbildung 6.

eine Interpolation durch Kurvenzüge weiter von den tatsächlichen Zwischenwerten abweicht als einfache Verbindungslinien.

Die Linienzüge sind fast durchweg erst von 250 000 Ohm/cm³ an abwärts aufgezeichnet, da die darüberliegenden Werte nicht mehr genau genug zu erfassen waren und schon bei 500 000 Ohm/cm³ ein Abgleichfehler von einem Tausendstel der Meßdrahtlänge einen Wertunterschied von rd. 6 % ergab.

Die bisherigen Versuchsergebnisse, wonach Magnesit einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, werden bestätigt, ebenso die sehr starke Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes. Die Schaulinien haben eine schwache Aehnlichkeit mit einer Exponentialkurve, sinken mit zunehmender Temperatur wie diese sehr rasch ab und zeigen bei den höheren Temperaturen ein allmähliches Abflachen und Annähern an die Temperaturachse.

Eine festliegende Widerstandskurve von Magnesit besteht infolge der unmöglich zu erreichenden völligen äußeren und inneren Gleichartigkeit der Stoffgemenge nicht. Aus diesem Grunde kann nur eine aus mehreren Versuchen erhaltene mittlere Kurve als „Widerstandskurve" des betreffenden Baustoffes praktisch gewertet werden.

Die Kurven der ungebrannten und gebrannten Stoffe weisen qualitativ und quantitativ sehr große Unterschiede auf. Sie sind darauf zurückzuführen, daß im Verlaufe des Brennens innere Vorgänge stattfinden, die so lange elektrisch nach außen in Erscheinung treten, bis sie infolge der Temperatureinwirkung zu einem gewissen Abschluß gelangt sind.

Zahlentafel 4. Beeinflussung des elektrischen Widerstandes von Magnesiumoxyd durch Zumischen von anderen reinen Stoffen in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Nummer	Art der Mischung	Versuchstemperatur °C 1100	1250	1400	1550	Bemerkungen
1	$MgO + SiO_2$	1 800	5 340	3340	1390	2 % SiO_2
		5 300	6 205	3570	1520	4 % „
		8 210	7 010	3900	1810	6 % „
		13 100	9 430	4150	2100	10 % „
2	$MgO + Al_2O_3$	1 770	7 919	3292	991	2 % Al_2O_3[1])
		11 500	9 000	3885	1040	4 % „
		21 000	9 640	3809	1198	6 % „
		39 940	14 555	5963	1365	10 % „
3	$MgO + CaO$	1 998	5 086	3200	952	2 % CaO
		4 720	5 200	3225	951	4 % „
		7 605	5 961	3276	940	6 % „
		13 200	8 066	3324	902	10 % „
4	$MgO + Fe_2O_3$	800	3 210	1500	230	2 % Fe_2O_3
		461	1 450	657	207	4 % „
		655	900	468	93	6 % „
		291	497	141	36	10 % „
5	$MgO + Mn_3O_4$	777	1 990	1526	398	2 % Mn_3O_4
		522	1 020	800	262	4 % „
		386	870	403	157	6 % „
		216	366	239	43	10 % „

[1]) Abbildung 7.

Um einen Ueberblick über die Widerstandskurven der verschiedenen Aufbaustoffe zu erhalten, wurden Magnesiumoxyd, Kieselsäure, Tonerde, Kalziumoxyd, Eisenoxyd und Manganoxyd in Form feinster, reiner Pulver zu Normalzylindern gepreßt und unter genau den gleichen Bedingungen wie die anderen Probekörper untersucht. Dasselbe geschah mit verschiedenen Gemengen dieser Stoffe. Diese Gemenge wurden außerdem stufenweise durch Zugabe

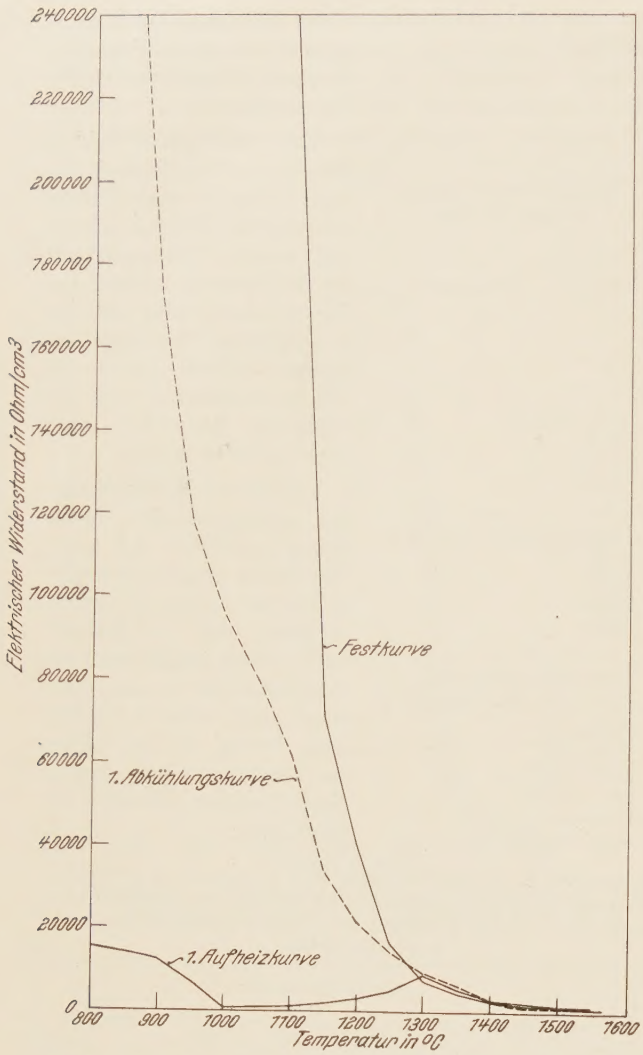

Abbildung 6. Elektrischer Widerstand von reinem Magnesiumoxyd bei der ersten Erhitzung, bei der ersten Abkühlung und nach häufiger Erhitzung (vgl. Zahlentafel 3).

reinster Einzelaufbaustoffe zum Grundstoff hergestellt und untersucht.

Nach den Untersuchungen besitzen stabile Stoffsysteme verhältnismäßig gut ausgeglichene Kurvenzüge. Unregelmäßigkeiten deuten auf instabile Zustände hin und können durch längere Temperatureinwirkung (Brennen) behoben werden. Aus diesem Grunde bedarf ein Baustoff, der innerlich zu einer gewissen Ruhe gelangt sein soll, einer bestimmten geringsten Brenndauer. Für den untersuchten Magnesit betrug sie etwa 26 h bei 1550 bis 1560°. Das Abflachen der Temperaturwiderstandskurve von Hartmann, Sullivan und Allen zwischen 1000 und 1200° ist offenbar auf ungenügendes Brennen zurückzuführen.

War die Brenntemperatur zu tief, die Brenndauer jedoch richtig, dann zeigen die Stoffe bei einem Ueberschreiten dieser Brenntemperatur wieder andere Kurvenzüge. Bei sehr tiefen Brenntemperaturen treten Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf auf. Die inneren stofflichen Vorgänge sind derart, daß sie, bei einem bestimmten Temperaturpunkt abgeschlossen, eine hoch liegende Widerstandskurve ergeben. Zu tief gebrannte Steine haben eine tiefer liegende Kurve.

Bei zu hoch gebrannten Steinen sind bereits wieder Vorgänge eingetreten, die in ihrer Auswirkung eine tiefere Widerstandskurve bedingen.

Bei jeder Temperaturstufe (praktisch von etwa 800° an aufwärts) läßt sich bei genügend lang konstant gehaltener

Zahlentafel 5. Beeinflussung des elektrischen Widerstandes einiger weiterer reiner Stoffe durch Zumischen anderer in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Nummer	Art der Mischung	Versuchstemperatur °C				Bemerkungen
		1100	1250	1400	1550	
1	$SiO_2 + Al_2O_3$	134 250	26 100	5 850	5430	2 % Al_2O_3
		132 800	27 950	7 450	5100	4 % „
		130 000	30 000	7 950	4990	6 % „
		120 100	32 000	9 900	4200	10 % „
2	$SiO_2 + CaO$	118 300	43 100	6 000	5112	2 % CaO
		110 100	67 200	8 100	5075	4 % „
		108 900	65 800	8 600	4822	6 % „
		105 200	80 000	11 800	3760	10 % „
3	$SiO_2 + Fe_2O_3$	43 000	25 500	4 000	4250	2 % Fe_2O_3
		35 800	30 000	3 100	4035	4 % „
		29 000	34 000	2 800	3678	6 % „
		23 800	37 700	1 850	2980	10 % „
4	$SiO_2 + Mn_3O_4$	67 450	20 500	4 142	2730	2 % Mn_3O_4
		47 800	13 320	3 065	1940	4 % „
		41 520	8 350	2 511	1218	6 % „
		36 230	4 680	1 992	878	10 % „
5	$Al_2O_3 + CaO$	91 450	51 100	29 920	2900	2 % CaO
		65 780	51 400	26 650	2005	4 % „
		53 000	50 620	23 500	1760	6 % „
		44 760	48 010	19 200	1250	10 % „
6	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	58 100	50 970	19 820	2300	2 % Fe_2O_3
		46 370	33 450	9 300	1455	4 % „
		36 420	21 450	6 240	900	6 % „
		14 890	7 175	4 086	510	10 % „
7	$Al_2O_3 + Mn_3O_4$	39 800	20 880	13 985	1910	2 % Mn_3O_4
		34 760	20 400	10 350	1450	4 % „
		28 200	17 750	9 500	1075	6 % „
		20 755	10 695	5 840	690	10 % „

Zahlentafel 6. Beeinflussung des elektrischen Widerstandes von Handelsmagnesit durch Zugabe von einigen reinen Stoffen in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Nummer	Art der Mischung	Versuchstemperatur °C				Bemerkungen
		1100	1250	1400	1550	
1	Magnesit + MgO	113 200	61 350	1665	111	2 % MgO
		82 550	39 660	1940	123	4 % „
		29 215	14 000	1920	126	6 % „
		10 150	13 380	2040	132	10 % „
2	Magnesit + SiO_2	107 200	32 700	1410	123	2 % SiO_2
		98 750	29 970	1580	572	4 % „
		90 000	26 550	1632	1080	6 % „
		73 980	24 210	1922	2110	10 % „
3	Magnesit + Al_2O_3	105 000	33 000	1380	180	2 % Al_2O_3
		54 160	16 750	1510	290	4 % „
		28 690	13 000	1730	330	6 % „
		15 000	11 170	2240	984	10 % „
4	Magnesit + CaO	101 000	66 250	1420	103	2 % CaO
		61 420	65 000	2000	180	4 % „
		35 000	62 000	3010	350	6 % „
		11 100	63 690	3790	491	10 % „
5	Magnesit + Fe_2O_3	62 950	24 900	1130	92	2 % Fe_2O_3
		38 000	17 000	1050	99	4 % „
		25 500	15 100	926	91	6 % „
		14 700	17 000	190	55	10 % „
6	Magnesit + Mn_3O_4	66 200	29 100	1210	90	2 % Mn_3O_4
		46 450	20 630	1465	83	4 % „
		22 530	5 000	984	64	6 % „
		352	193	202	57	10 % „

Temperatur ein innerlich stabiler Stoffzustand erreichen, der sich durch feste Widerstandswerte ausdrückt. Die Zeitdauer ist bei den verschiedenen Stufen uneinheitlich und

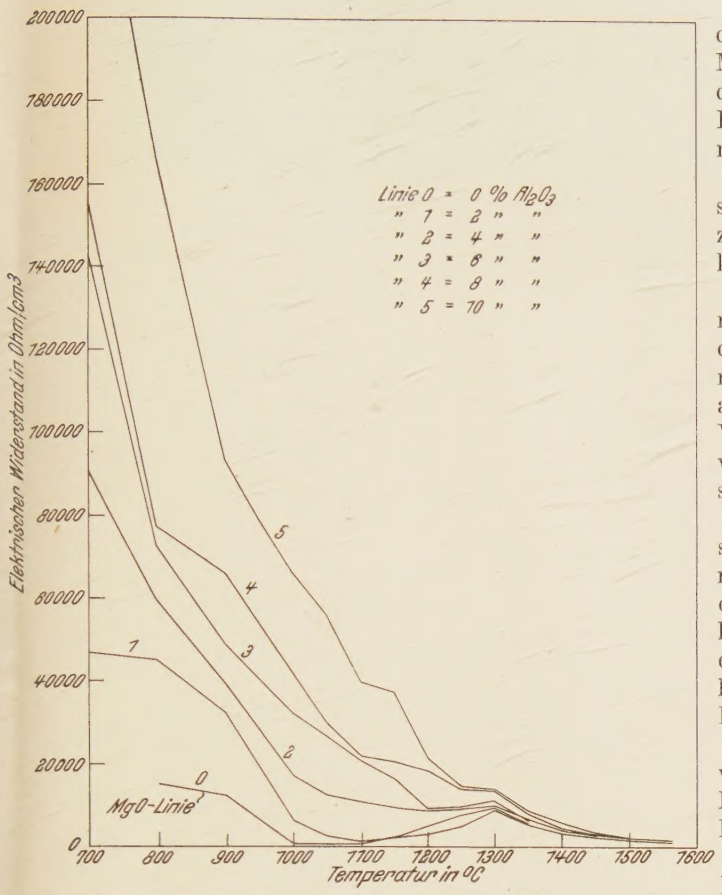

Abbildung 7. Beeinflussung des elektrischen Widerstandes von Magnesiumoxyd durch Zumischen verschiedener Mengen Tonerde (vgl. Zahlentafel 4, Nr. 2).

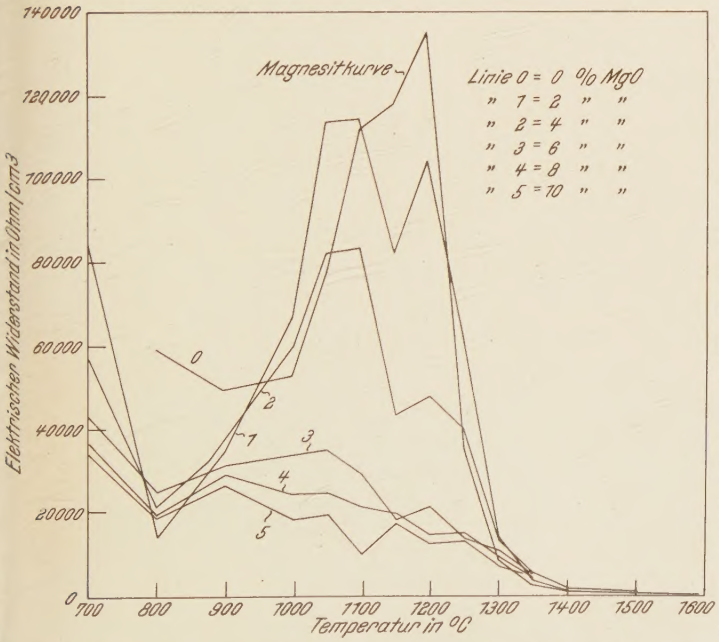

Abbildung 8. Beeinflussung des elektrischen Widerstandes von Magnesit durch Zugabe von verschiedenen Mengen Magnesiumoxyd (vgl. Zahlentafel 6, Nr. 1).

dürfte ein Maß bilden für die Reaktionsdauer. Die hierbei stattfindenden Vorgänge treten nach außen teils widerstandserhöhend, teils widerstandserniedrigend auf und verlaufen meist gegensinnig als zum Schluß. Die Kurvenwertunterschiede geben wahrscheinlich ein Bild von der Stärke der Reaktionsverläufe bzw. von den inneren Umwandlungen.

Eine Erhöhung der Preßdrücke führt zur Erniedrigung der Widerstandswerte, und zwar in fortlaufend geringerem Maße. Grund hierfür dürfte der mit gleichmäßig zunehmendem Preßdruck nicht ebenfalls gleichmäßig zu verringernde Porenraum sein. Die Stufen für diesen werden verhältnismäßig immer kleiner.

Durch Aenderung der Korngröße wird der Widerstand so beeinflußt, daß er mit Verkleinerung des Korns sinkt, und zwar ist bei gleichmäßigen Kornstufen die Einflußmöglichkeit fortlaufend geringer.

Von bedeutender Wirkung ist die Aenderung der chemischen Zusammensetzung. Während verschiedene Preßdrücke und geänderte Korngrößen im großen und ganzen nur einen quantitativen, nicht aber auch einen in der Form anderen Kurvenverlauf bedingen, ist es möglich, durch Wahl unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, sowohl die Kurvenform als auch ihren wertmäßigen Verlauf stark zu beeinflussen.

Es besteht ein grundsätzlicher Unterschied im Widerstandskurvenverlauf der hellen und dunklen Oxyde. Während Magnesiumoxyd, Kieselsäure, Tonerde und Kalziumoxyd durchweg selbst bei Temperaturen über 1500° verhältnismäßig stetig verlaufende Widerstände zeigen, fallen die Kurven von Eisenoxyd und Manganoxyd schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen auf Beträge, die bei Leitern erster Klasse bekannt sind.

Die Widerstandskurven nehmen in ihrem Gesamtverlauf wertmäßig in folgender Reihe ab: Kieselsäure, Tonerde, Magnesiumoxyd und Kalziumoxyd. Manganoxyd und Eisenoxyd sind als Sonderreihe zu betrachten.

Bei der praktischen Auswertung der Ergebnisse für die Erfordernisse des Elektrostahlofenbetriebes ist mit Rücksicht auf die heutzutage wesentlich gebräuchlichen Ofensysteme wohl in erster Linie die Frage zu beantworten, ob und wie bei Verwendung der üblichen Magnesitarten eine elektrisch möglichst wenig leitfähige Ofenauskleidung erhalten werden kann. Die Untersuchungen der Einflußstärke verschiedener chemischer Zusammensetzung und der geänderten mechanischen Kenngrößen ergeben zwei Wege.

1. Durch Zugabe heller Oxyde — in erster Linie Kieselsäure und Tonerde — läßt sich der elektrische Widerstand der gebräuchlichen Magnesitarten verringern. Dabei bleiben naturgemäß die mit einem derartigen Vorgehen verbundenen Aenderungen der mechanischen Eigenschaften unberücksichtigt. Das Verfahren der künstlichen Zugabe reiner Einzelstoffe dürfte jedoch wirtschaftlich eine starke Belastung darstellen. Aus diesem Grunde erscheint es vorteilhaft,

2. die mechanischen Aenderungsmöglichkeiten gleichzeitig in Betracht zu ziehen. Bedingung muß hierbei zunächst sein, daß die Steine genügend lang und hinreichend hoch gebrannt sind. Durch Verringerung des Preßdruckes sowie durch Auswahl einer möglichst groben Körnung läßt sich der gestellten Forderung weiterhin entsprechen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Preßdruck wegen der Steinfestigkeit nur bis zu einem gewissen Betrag herabgemindert werden kann, und daß grobkörnige Auskleidungen stärker von den flüssigen Schmelzeinsätzen angegriffen werden als weniger grobkörnige. Außerdem treten bei den ersten leichter Sprung- und Rißbildungen auf, die ein Eindringen der Schmelze begünstigen und damit zu einer starken Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit an dieser Stelle beitragen und sogar zu Durchschlägen, mindestens

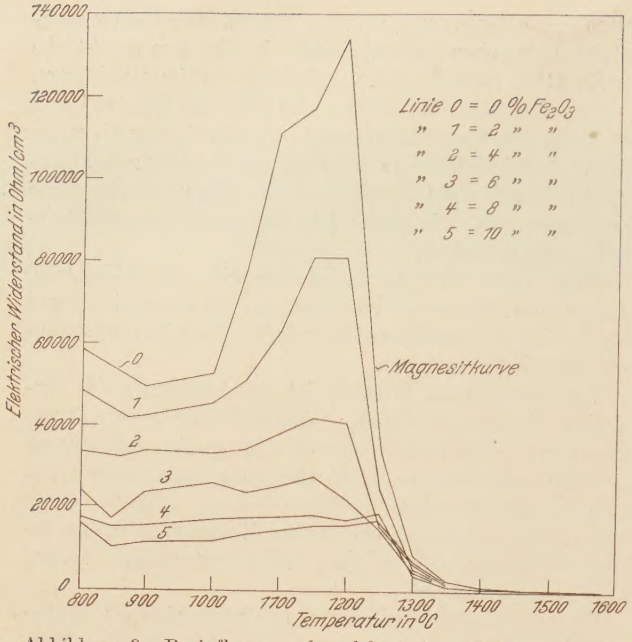

Abbildung 9. Beeinflussung des elektrischen Widerstandes von Magnesit durch Zugabe von verschiedenen Mengen Eisenoxyd (vgl. Zahlentafel 6, Nr. 5).

jedoch zu größeren, unwirtschaftlichen Ableitungsströmen Veranlassung geben. Um derart ungünstige Verhältnisse zu vermeiden, dürfte es vorteilhaft sein, im Bereich des flüssigen Ofeneinsatzes über einen grobkörnigen, mit niedrigem Druck gepreßten Baustoff eine nicht sehr stark bemessene, feinkörnige, hochgepreßte Magnesitschicht aufzumauern oder aufzustampfen. Eine derartige Schicht entspricht zwar nicht sehr weit der oben gestellten Forderung, hält dafür aber den chemischen und mechanischen Einwirkungen der flüssigen Schmelze besser stand, und ist als Schutzschicht für die wenig leitfähige Untermauerung gedacht. Da die Versuche ferner ergaben, daß Magnesit bei niedrigen Temperaturen nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzt, so müßte für eine möglichst gut gekühlte Ofenaußenwandung gesorgt werden (etwa durch Luftkühlung). Vorteilhaft dürften gut gekühlte Asbestzwischenlagen infolge ihres hohen elektrischen und thermischen Widerstandes sein.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit berichtet über elektrische Widerstandsmessungen an mehreren Metalloxyden sowie handelsüblichem Magnesit und die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Temperatur, Preßdruck, Korngröße, chemische Zusammensetzung usw. Die Ergebnisse sind in Zahlentafeln und Schaubildern zusammengestellt und eingehend besprochen.

Aufbau der Versuchsanordnung, Grundlagen des verwendeten Meßverfahrens, störende elektrische Erscheinungen und die Durchführung der Versuche werden ausführlich dargelegt.

Lebenslauf.

Ich, Ferdinand Wulfestieg, wurde am 30. August 1901 in Ludwigshafen a. Rh. geboren. Mein Vater ist der Fabrikbesitzer Ferdinand Wulfestieg. In Pforzheim (Baden) besuchte ich die Oberrealschule, die ich im Sommer 1920 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Mein anschließendes Studium in Karlsruhe erstreckte sich auf allgemeinen Maschinenbau und Elektrotechnik und fand im Herbst 1925 mit der Diplomprüfung seinen Abschluß. Von Januar 1927 bis Juli 1928 war ich Privatassistent von Herrn Professor E. Diepschlag am Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau.